

marins scheint sich in den letzten Jahren nichts wesentliches geändert zu haben; ausser dem blauen werden auch grünes, lila und rosa Ultramarin in den Handel gebracht, nach den schon bekannten Methoden dargestellt, das rosa theils mit Salpetersäure, theils mit Salzsäure und Luft.

Ausser den französischen Ultramarinfabriken war in Paris noch eine russische, von Deschamps frères in Moskau, vertreten, welche aber nur eine Filiale von deren französischen Fabrik zu Vieux-Jeand'Heurs (Moselle) ist.

Mehrere französische Fabriken (z. B. Deschamps frères, Lefranc & Cie.) stellen das Pompejanisch-Blau oder auch Ägyptisch-Blau aus, eine höchst interessante Farbe, welche in Alexandrien entdeckt und zu Puteoli (Puzzuoli) im Alterthum fabricirt wurde, und welche gegen Luft, Licht und Säuren vollständig unverändert ist, so dass sie in den altrömischen Wandgemälden sich bis auf den heutigen Tag vollkommen erhalten hat. Es ist das Verdienst von Fouqué (C. r. 108 S. 325), diese Farbe, ein Kalk-Kupfersilicat mit 63,7 Proc. Si O₂, 14,3 Proc. Ca O, 21,3 Proc. Cu O, wieder an's Licht gezogen und auch ihre Darstellung wieder aufgefunden zu haben. Sie wird trotz der kurzen Zeit, seitdem sie bekannt ist, schon in grösserem Maassstabe fabricirt, vermuthlich nach eigenen, noch nicht veröffentlichten Methoden, und soll nach den Angaben der Aussteller schon vielfach, sogar zur Papierfabrikation verwendet werden. Die nicht französischen Fabrikanten dürften dieser schönen und echten Farbe wohl Beachtung schenken.

[Fortsetzung folgt.]

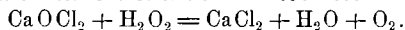
Über die Werthbestimmung des Chlorkalks, Braunsteins und Chamäleons auf gasvolumetrischem Wege (mittels des Nitrometers).

Von

G. Lunge.

Schon vor einigen Jahren (Ber. deutsch. G. 19, 868) hatte ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Werthbestimmung des Chlorkalks (wie auch die des Braunsteins, des Chamäleons, des Wasserstoffsperoxyds, Bleisuperoxyds, Ferricyankaliums u. s. w.) auf gasvolumetrischem Wege eine äusserst einfache und leichte sei. Eine Chlorkalklösung gibt beim Schütteln mit Wasserstoff-

superoxyd eine Menge von Sauerstoff ab, welche genau gleich dem Volum des in ihr enthaltenen bleichenden Chlors ist:



Der grosse Vortheil dieser Methode ist der, dass es ganz unnöthig ist, den genauen Gehalt des verwendeten Wasserstoffsperoxyds zu kennen; nur muss man sicher sein, nicht zu wenig davon zu verwenden, was durch einen, nur eine Minute beanspruchenden Vorversuch festzustellen ist. Die verschiedenen Unbequemlichkeiten gasvolumetrischer Methoden insgesamt sind durch die Construction des Nitrometers mit Anhängefläschchen, durch die von mir schon vor einer Reihe von Jahren ausgeführte Berechnung von Tabellen zur Reduction der Gasvolumina auf Normalzustand und schliesslich durch das selbst die Beobachtung des Thermometers und Barometers ersparende „Multiplications-Reductions-Instrument“ wohl in vollkommen ausreichender Weise gehoben worden.

Auf dem von mir vorgeschlagenen Wege kann man eine Analyse von Chlorkalk, Braunstein u. dgl. in wenigen Minuten, ohne Anwendung irgend einer titrirten Massflüssigkeit ausführen, und zwar mit vollkommen ausreichender Genauigkeit, wie ich nicht nur seiner Zeit durch Beleganalysen nachgewiesen, sondern auch seither in den vielfachen Übungen meiner Schüler immer und immer wieder erprobt habe. Wenn trotzdem diese Methoden, wie mir scheint, sich noch nicht weitere Verbreitung in technischen Kreisen erworben haben, so liegt dies wohl grossentheils daran, dass gerade durch mein „Taschenbuch für die Soda-, Potasche- und Ammoniakfabrikation“ andere Methoden gewissermassen festgelegt worden sind. Diese, nämlich die Penot'sche für Chlorkalk, die Eisenvitriolmethode für Braunstein, werden ja jetzt regelmässig angewendet, wo es die Feststellung der Procentigkeit für Handelszwecke gilt, und müssen von den betreffenden Analytikern unter allen Umständen gekannt und geübt werden; es liegt also sehr nahe, dass sie auch für den inneren Gebrauch in den Fabriken angewendet werden, und dass man die gasvolumetrischen Methoden aus diesem Grunde bei Seite lässt. Es kommt mir auch gar nicht bei, an jenen in dem „Taschenbuche“ angenommenen Methoden rütteln zu wollen, welche ich noch heut für die besten und massgebendsten halte, und welche nicht, wie die gasvolumetrischen, an den Gebrauch bestimmter Instrumente gebunden sind.

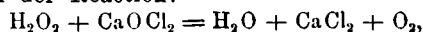
Wenn ich trotzdem auf diesen Gegenstand zurückkomme, so geschieht es, weil in der That die von mir angegebenen gas-

volumetrischen Methoden einen so ausserordentlich hohen Grad von Bequemlichkeit und vor Allem von Raschheit in der Ausführung besitzen, dass sie doch für zwei bestimmte Zwecke sehr empfohlen werden können, nämlich erstens in allen Fabriken, welche Gehaltsbestimmungen zur regelmässigen Fabrikationscontrole ausführen (oder leider! in vielen Fällen nur ausführen sollten!), wie Papierfabriken, Bleichereien u. dgl.; ferner auch in den Sodafabriken selbst zur Controle und Bestätigung der nach den Normalmethoden erhaltenen Ergebnisse. Letzteres ist namentlich deshalb leicht auszuführen, weil ja wohl fast alle solche Fabriken ohnehin Nitrometer besitzen, und sie nur mit einem Anhänggefässchen zu versehen brauchen, um sie auch für diesen Dienst verwenden zu können; hat also z. B. der Chemiker seine Chlorkalklösung für die Penot'sche Probe fertig gestellt, so braucht er nur ein wenig davon in das Anhänggefässchen zu pipetiren und hat dann in 2 oder 3 Minuten eine Bestimmung gemacht, die ihn vor zufälligen Irrthümern der Penot'schen Methode schützen wird. Bei Braunstein wird er aber sogar in einem Zehntel oder Zwanzigstel der für die Eisenmethode erforderlichen Zeit auskommen.

Natürlich kommt es in erster Linie darauf an, zu untersuchen, ob die nitrometrischen Methoden, wie ich sie der Kürze wegen nennen will, obwohl wir natürlich mit Stickstoffverbindungen hier nichts zu thun haben, einen genügenden Grad von Genauigkeit besitzen. Dieses zu erproben, hat sich sehr vielfache Gelegenheit bei den in meinem Laboratorium regelmässig stattfindenden, unter specieller Leitung von Prof. Heumann stehenden Übungen in der technischen Analyse geboten, und werde ich mir erlauben, hier einige Angaben über die wichtigsten in dieser Richtung gemachten Versuche zu machen.

Über Chlorkalkanalyse sind die eingehendsten Untersuchungen von den Herren An. Obregia und A. Schubert angestellt worden, deren Ergebnisse ich hier kurz zusammenfasse. Das zur Zersetzung dienende Wasserstoffsuperoxyd muss alkalisch gemacht werden, indem man etwas Natronlauge zusetzt; man braucht hierbei garnicht sehr ängstlich zu sein, sondern kann bis zu deutlich alkalischer Reaction und zum Eintreten eines flockigen Niederschlages gehen; nur einen sehr grossen Überschuss von Natronlauge muss man vermeiden. Selbstredend geschieht dies mit jeder einzelnen Portion des Wasserstoffsuperoxyds unmittelbar vor dem Gebrauche. Das letztere darf nicht

zu concentrirt sein. Als Hr. Schubert mit einem starken (5,41 g H_2O_2 in 100 cc enthaltenden) Wasserstoffsuperoxyd arbeitete, erhielt er ein wenig zu hohe Resultate (wenn nicht mit einem sehr geringen Überschuss gearbeitet wurde), nämlich etwa 0,2 Proc. mehr als bei richtiger Concentration. Als solche kann man 2 g H_2O_2 in 100 cc und darunter annehmen. Eine sehr grosse Annehmlichkeit ist es, dass gerade durch mein Verfahren der Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds ohne alle Massflüssigkeiten in wenigen Minuten ermittelt werden kann, indem man dasselbe im Nitrometer mit überschüssiger Chlorkalklösung von unbekanntem Gehalte zersetzt. Wenn 1 cc des Reagens nicht mehr als 7 cc Sauerstoffgas entwickelt (wovon natürlich die Hälfte auf den Chlorkalk kommt nach der Reaction:



so ist es nicht zu stark für unseren Zweck. Hat man also ein stärkeres Reagens, so braucht man nur in dem Zersetzungsfläschchen selbst Wasser zuzugeben, wobei es auf einen kleinen Überschuss des letzteren garnicht ankommt. Ebenso ist es dann gleichgiltig, ob man mit einem nur geringen, oder mit einem grösseren Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd arbeitet. Vorausgesetzt, dass letzteres nicht einen zu grossen Überschuss von Alkali enthält und nicht zu concentrirt ist, ergibt der Versuch ganz dasselbe Resultat, ob man z. B. 7 cc oder 10 cc des Reagens anwendet. Unnötig weit wird man in dieser Hinsicht schon aus Ersparnissrücksichten nicht gehen. Nöthig ist es dagegen, nicht länger als durchaus erforderlich mit der Ablesung zu warten, weil das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein allmählich etwas Sauerstoff entwickelt.

Besondere Beachtung wurde dem Umstande geschenkt, ob man das nitrometrische Verfahren für trübe ebenso wie für klare Chlorkalklösung anwenden könne. Die Besorgniss lag nahe, dass die festen Theilchen der trüben Lösung einen katalytischen Einfluss auf das Wasserstoffsuperoxyd ausüben und dadurch die Ergebnisse zu hoch erscheinen lassen könnten. Andererseits würde die Beschränkung des nitrometrischen Verfahrens auf klare Chlorkalklösung dessen Anwendungskreis sehr beengt haben, da im Handel nun einmal der feste Gebrauch herrscht, den Gehalt des Chlorkalks einschliesslich des unlöslichen Rückstandes zu ermitteln. Zum Glück hat sich aber gezeigt, dass bei Einhaltung der auch sonst vorzuschreibenden Versuchsbedingungen die nitrometrische Methode ebensogut bei trüben wie bei klaren Lösungen von Chlorkalk arbeitet.

In beiden Fällen sind bei sonst richtiger Ausführung die Resultate gleich constant und stehen in guter Übereinstimmung mit den durch die Penot'sche Methode gewonnenen.

Endlich kann noch ausgesagt werden, dass man für diese Zwecke das Nitrometer garnicht mit Quecksilber, sondern nur mit gewöhnlichem Wasser zu füllen braucht, was gewiss eine nicht zu unterschätzende Annehmlichkeit ist. Die Resultate sind identisch mit den über Quecksilber erhaltenen, was man auch leicht verstehen kann, da die Absorption des (ohnein mit der schon im Fläschchen befindlichen Luft gemengten) Sauerstoffs in dem mit Luft gesättigten Sperrwasser so gut wie Null sein wird.

Es wird sich vielleicht doch empfehlen, die einfachen für diesen Zweck einzuhaltenden Verhaltungsmassregeln hier zu wiederholen. Man kann für vorliegenden Zweck jedes beliebige Nitrometer verwenden, für welche ja in neuerer Zeit die Form mit Patentbahn als die bequemste gefunden worden ist (Fig. 1). Dann kann man ein und

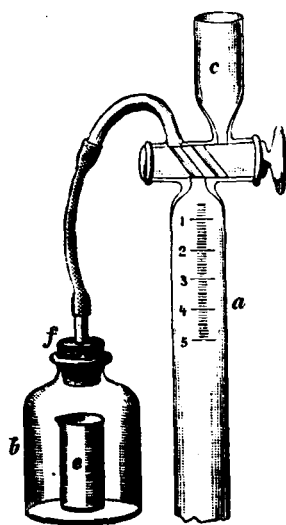


Fig. 1.

dasselbe Instrument beliebig und unmittelbar hintereinander in seiner Function als eigentliches Nitrometer, also zu Zersetzungen innerhalb des Messrohres *a*, für Analysen von Nitrose, Salpeter, Schiessbaumwolle u. dgl., und dann wieder mit dem Anhängefläschchen *b* zu gasvolumetrischen Analysen benutzen (vgl. besonders Chem. Ind. 1885 S. 161). Wenn man aber viele Analysen der letzteren Art auszuführen hat, und namentlich auch, wo man mit Wasser als Sperrflüssigkeit arbeitet, so wird es sich empfehlen, dem Instrument die Form zu geben, welche ich zuerst als „Ureometer“

beschrieben habe (Ber. deutsch. G. 1885 S. 2030), und von der neuere Formen in Fig. 2 und 3 gezeigt sind. Hier fällt der, für diesen Zweck ja ganz unnöthige Becher *c* fort und ist durch ein einfaches Lufröhrchen *d* ersetzt. Die Graduierung fängt nicht unmittelbar an dem Hahn, sondern etwas darunter an. In Fig. 2 ist das Instrument für eine Theilung von 0 bis 30 oder 50 cc dargestellt; Fig. 3 zeigt dasselbe mit einer Kugel versehen, um grössere Gasmengen aufnehmen zu können, und zeigt dann die Theilung 60 bis 100 cc oder 100 bis 140 cc.

Zur Ausführung eines Versuches füllt man das Messrohr *a* mit Quecksilber bez. Wasser bis zum Nullpunkt, natürlich mit Einstellung des Niveaurohrs auf den gleichen Punkt und schliesst den Hahn. Dann gibt man eine genügende Menge von Wasserstoff-

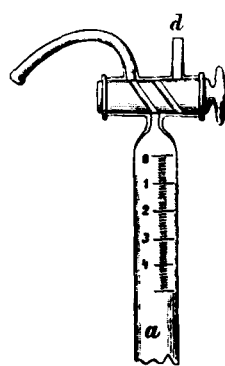


Fig. 2.

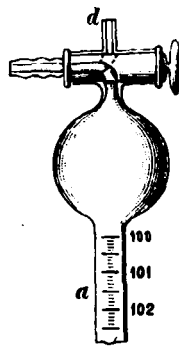


Fig. 3.

superoxyd in das innere Rohr *e* des Fläschchens, und pipettirt nun die genau abgemessene Menge der Chlorkalklösung in den äusseren Raum des Fläschchens *b*. (Bei Braunstein schüttet man die abgewogene Menge ebenfalls in diesen Raum, was bei geeignetem Fläschchen leicht angeht, ohne dass etwas nach *e* gelangt, was natürlich zu vermeiden ist.) Dann setzt man den gewöhnlich noch an dem Hahne hängenden Stopfen *f* auf und gleicht den durch Einpressung des Stopfens entstandenen Druck wieder aus. Bei Fig. 1 und 2 zieht man dazu einfach den Stopfen einen Augenblick heraus; bei Fig. 3 genügt eine Drehung von 180°. Hierbei, wie während aller folgenden Arbeiten, fasst man das Fläschchen immer nur mit Daumen und Zeigefinger an dem oberen Rande, um Erwärmung der darin enthaltenen Luft durch die Hand möglichst zu vermeiden. Nachdem man einige Minuten gewartet hat, um eine irgend stattgefundene Ausdehnung der Luft wieder aufzuheben, und sich dann überzeugt hat, dass die Sperrflüssigkeit wirklich auf Null

einsteht, stellt man den Hahn so, dass das Fläschchen in Verbindung mit dem Inneren des Messrohres steht, wobei ebenfalls das Quecksilber oder Wasser noch auf Null bleiben soll. Nun bringt man durch Neigen des Fläschchens das Wasserstoffsperoxyd aus e zum Auslaufen und schüttelt um, was man hin und wieder wiederholt; bei Braunstein ist dies natürlich viel nöthiger als bei Chlorkalk. Sofort nachdem die Entwicklung des Sauerstoffs begonnen hat, senkt man das Niveauröhr, um unnöthigen Druck zu vermeiden, sodass die Flüssigkeit in beiden Röhren möglichst gleich hoch steht; dies ist namentlich für Quecksilber nöthig. Nach 5 Minuten (vorausgesetzt, dass man Erwärmung des Fläschchens mit der Hand vermieden hat), ist die Gasentwicklung und damit der Versuch beendigt, worauf man sofort das Niveau einstellt und abliest. Gleichzeitig liest man das, am besten an demselben Stativ hängende Thermometer ab, sowie auch das Barometer. Von dem Stande des letzteren zieht man die der Wasser-spannung für die herrschende Temperatur entsprechende Höhe ab, wie auch die für dieselbe Temperatur geltende Correction für Ausdehnung des Quecksilbers, und reducirt das Gasvolum mittels meiner Tabellen oder derjenigen von L. Liebermann (in Winkler's Gasanalyse), oder, ohne Ablesung von Thermometer und Barometer, vermittels des oben erwähnten Reductionsinstrumentes, zu welchem man ja jedes Nitrometer einrichten kann. Dass man während des Versuches Temperaturschwankungen durch Luftzug, Bestrahlung von Gasflammen u. dgl. vermeiden muss, ist ganz selbstverständlich: am besten stellt man das Instrument in einem sonst nicht benutzten Zimmer auf.

Für die folgenden Versuche waren die Nitrometer, Pipetten, Messflaschen und Büretten genau calibriert worden, was für grundlegende Versuche ja unumgänglich nothwendig, aber auch sonst allgemein anzurathen ist, selbst wenn die Instrumente von angesehenen Firmen stammen. Selbstredend lasse ich die Versuche aus, welche nur zur Auffindung der richtigen Bedingungen, z. B. mit nicht neutralisirtem Wasserstoffsperoxyd angestellt waren, bei denen Abweichungen bis zu 1 Proc. von der Penot'schen Titrirung vorkamen, und führe nur die Versuche an, welche nach den oben erwähnten Vorschriften ausgeführt worden waren. Berechnet sind alle Versuche auf Procentgehalt des Chlorkalks an bleichendem Chlor. Um dies zu erleichtern, stellt man gleich die Lösung so, dass 25 cc derselben = 1 g Chlorkalk sind, also z. B. 20 g Chlorkalk in 500 cc

Flüssigkeit, und berechnet dann jeden cc des entwickelten Sauerstoffs nach Reduction auf 0° und 760 mm = 0,003167 g oder = 0,3167 Proc. Chlor. Hierbei muss man ein Kugelnitrometer mit Eintheilung bis 140 cc anwenden. Will man mit einem nur 30 bis 50 cc fassenden Nitrometer arbeiten, so darf man von der erwähnten Lösung nur 5 cc nehmen, wo dann natürlich jeder cc Sauerstoff schon $5 \times 0,3167 = 1,58$ Proc. Chlor anzeigt. Noch bequemer löst man 7,917 g Chlorkalk in 250 cc Wasser und benutzt für jede Probe 10 cc der trüben Lösung, wo dann jeder cc Sauerstoff gleich direct 1 Proc. bleichendes Chlor anzeigt; hier kann man mit einem 50 cc-Instrument auskommen.

Probe 1. Trübe Chlorkalklösung. Wasserstoffsperoxyd deutlich alkalisch.

(Obregia)	
Nitrometer	Nach Penot
31,77	31,50
31,73	31,46
31,70	—
31,67	—
Mittel 31,72	31,48

Probe 2. Trübe Lösung. Wasserstoffsperoxyd noch etwas stärker alkalisch.

(Obregia)	
Nitrometer	Nach Penot
31,65	31,50
31,67	31,46
Mittel 31,66	31,48

Probe 3. Trübe Lösung. Wasserstoffsperoxyd, hier wie bei allen folgenden Versuchen, bis zu dem eintretenden flockigen Niederschlage alkalisch gemacht.

(Schubert)	
Nitrometer	Nach Penot
36,67	36,69
36,63	36,72
36,65	36,70

Probe 4. Trübe Lösung. 4 cc Wasserstoffsperoxyd von 5,4 Proc. H_2O_2 .

(Schubert)	
Nitrometer	Nach Penot
29,89	29,60
29,87	
29,79	
29,73	
29,82	

Probe 5. Trübe Lösung. 5 cc desselben Wasserstoffsperoxyds; verdünnt mit 10 cc Wasser (= 1,8 Proc. H_2O_2).

(Schubert)	
Nitrometer	Nach Penot
30,45	30,27
30,38	
30,42	
30,46	
30,43	

Probe 5. Filtrirte Lösung. 5 cc Wasserstoffsperoxyd mit 10 cc Wasser.

(Schubert)	
Nitrometer	Nach Penot
30,23	30,04
30,19	
30,21	

Probe 6. Filtrirte Lösung. 7 cc eines etwas schwächeren Wasserstoffsperoxyds + 10 cc Wasser (zusammen = 1,3 Proc. H_2O_2).

(Schubert)	
Nitrometer	Nach Penot
29,81	29,60
29,75	
29,79	
29,78	

Probe 7. Dieselbe Lösung, aber mit 10 cc des Wasserstoffsperoxyds und 15 cc Wasser (zusammen = 1,44 Proc. H_2O_2).

Nitrometer	Nach Penot
29,74	29,60
29,70	
29,72	

Probe 8. Einfluss verschiedener Sperrmittel unter sonst gleichen Umständen¹⁾.

(Schubert)	
Quecksilber	Wasser
29,64	29,64
29,66	29,66
29,65	29,65

Aus den mitgetheilten Analysen ergibt sich, dass die gasvolumetrischen Bestimmungen mittels Wasserstoffsperoxyds fast durchgängig ein wenig mehr (etwa 0,2 Proc.) als die nach Penot's Methode ausgeführten ergeben. Ich will nicht darauf eingehen, ob nicht etwa das für letztere angenommene Atomgewicht des Arsens = 75,0, für welches seit 1859 keine Bestimmung vorliegt, eine Ungenauigkeit verursacht, um so weniger, als alle Handelsanalysen auf dieses Atomgewicht berechnet werden, und es sich ja hier nur um eine Vergleichung beider Methoden handelt. Jedenfalls zeigt der bei der gasvolumetrischen Methode gefundene Überschuss von 0,2 Proc., dass von einem Fehler durch Absorption von Sauerstoff in den Flüssigkeiten keine Rede sein kann, und dass umgekehrt vermuthlich doch das Wasserstoffsperoxyd selbst bei schneller Ausführung des Versuches schon ein wenig Sauerstoff durch Katalyse abgibt. Dass dieser Fehler durch zu grosse Concentration des Wasserstoffsperoxyds, durch zu starke Alkalinität desselben und durch längeres Stehenlassen grösser wird, ist schon aus dem Frühergesagten zu entnehmen; bei der Ausführung der nitrometrischen Bestimmung nach den oben gegebenen Vorschriften kann man aber bei einiger Übung auf eine constante Abweichung von nur + 0,2 Proc. Chlor gegenüber der Penot'schen Methode rechnen.

Die Braunstein-Analyse wird so ausgeführt, dass man den feinst gepulverten Braunstein in den äusseren Raum des Zersetzungsfäschchens bringt, hier zuerst mit

etwas verdünnter Schwefelsäure schüttelt, um etwa vorhandene Carbonate zu zersetzen, dann die nöthige Menge Wasserstoffsperoxyd in das innere Röhrchen giesst, nun das Fläschchen an das Nitrometer anhängt, durch Neigung die Substanzen vermischt und so lange schüttelt, bis die Farbe des Rückstandes zeigt, dass aller Braunstein zersetzt ist. (Bei Weldon-Schlamm findet dies augenblicklich statt.) Hier muss die Operation in saurer Lösung vor sich gehen und findet die Reaction:

$MnO_2 + H_2O_2 + SO_4H_2 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2$ statt. Mithin entspricht, da nur die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs auf Rechnung des Braunsteins kommt, jeder cc Sauerstoff: 0,003897 g MnO_2 . Wägt man also 0,3897 g Braunstein zu jeder Probe aus, so zeigt die Zahl der cc des entwickelten Sauerstoffs sofort den Procentgehalt des Erzes an MnO_2 an.

Controlanalysen von Biedermann (Ber. deutsch. G. 1885 S. 1874) gegenüber der bekannten Eisenvitriolmethode zeigten:

Nitrometer	Eisenvitriol
62,2	62,1 Proc. MnO_2
62,4	62,3 - -

Neuerdings liess ich Herrn Ruhoff vergleichende Bestimmungen machen, wozu ein sehr mindergrädiger, nur in der Eisenindustrie verwendbarer Braunstein diente, welcher nach der Eisenmethode 28,60 Proc. MnO_2 enthielt. Das Nitrometer ergab für 0,5 g:

bei Füllung mit Quecksilber	Füllung mit Wasser
36,6 cc	36,4 cc Sauerstoff
36,6	36,6
36,9	36,6
36,7	
37,0	
Mittel 36,76	36,59
entspr. 28,65	28,47 Proc. MnO_2

Diese (sehr schnell gemachten) Proben zeigen, dass man in der That die nitrometrische Braunsteinprobe recht gut zur Controle der natürlich massgebenden Eisenmethode anwenden kann, am vortheilhaftesten natürlich zu schnellen Bestimmungen im laufenden Fabrikbetriebe.

Für manche Fälle wird es gewiss auch angenehm sein, dass man auf demselben Wege den Titer einer Chamäleonlösung ohne Wage, Gewichte oder Normalsubstanz von bekannter Zusammensetzung ermitteln kann (Chem. Ind. 1885 S. 168). Man braucht hierzu nur im Zersetzungsfäschchen eine Pipettenfüllung des Chamäleons mit einer überschüssigen Menge von Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von ziemlich viel freier Schwefelsäure zu behandeln, worauf sofort der gesammte

¹⁾ Vollkommen gleiche Resultate wurden von v. Bucher in vielen Versuchen gefunden.

active Sauerstoff des Chamäleons zugleich mit einer genau gleichen Menge aus dem Wasserstoffsuperoxyd stammenden als gewöhnlicher Sauerstoff frei wird. Die Genauigkeit dieser Titerstellung ist von Dr. Lengfeld in meinem Laboratorium mit sehr grosser Sorgfalt untersucht worden. Ein „halbnormales“ Chamäleon, d. h. ein solches, von welchem jeder cc nahezu = 0,004 g Sauerstoff ausgeben kann, wurde untersucht 1) mit Eisendraht, 2) mit Oxalsäure, 3) mit dem Nitrometer. Der Eisendraht war dazu genau analysirt und sein Gehalt = 99,9 Proc. Eisen gefunden worden; die nach Cl. Winkler gereinigte krystallisirte Oxalsäure war in einem Victor Meyer'schen Luftbad bei 56° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden. Folgendes waren nun die Ergebnisse:

A. Titerstellung mit Eisendraht (99,9 Proc. Fe).

1 cc des Chamäleons entspricht:

1. 0,028018 g Fe = 0,004002 g O
2. 0,027983 - 0,003998 -
3. 0,027974 - 0,003996 -

Mittel 0,003999 g O

B. Titerstellung mit Oxalsäure.

1. 0,031481 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ = 0,003998 g O
2. 0,031453 - = 0,003995 -

Mittel 0,003997 g O

C. Titerstellung im Nitrometer.

a) 10 cc des Chamäleons versetzt mit 15 cc verd. Schwefelsäure (1:5), dann mit 15 cc Wasserstoffsuperoxyd (Gehalt nicht bestimmt), geschüttelt, 10 Minuten stehen gelassen, wieder geschüttelt und nach 15 Minuten abgelesen.

Volum d. Sauerstoffs cc	Temp. peratur	Barometerstand mm	derselbe corrigirt mm	Gasvolum bei 0° und 760 cc	1 cc Chamäl. = g Sauerstoff
1. 61,6	12°	722	711	55,13	0,003951
2. 61,4	13°	722	709	54,70	0,003920
3. 61,4	13°	730	717	55,28	0,003991
4. 60,2	12°	729	718	54,47	0,003904

Mittel 0,003941

b) Versuchsbedingungen wie bei a, ausser dass doppelt soviel Schwefelsäure genommen wurde (30 cc).

Sauerstoff cc	Temp.	Barom. mm	derselbe corrigirt mm	corr. Gasvolum	1 cc Chamäl. = g Sauerstoff
1. 62,3	12 °	724	712	55,92	0,004007
2. 62,5	13 °	724	711	55,82	0,004000
3. 62,3	12,5°	724	712	55,82	0,004000

Mittel 0,004002

Wenn wir nun die Versuchsreihe C. a) ausscheiden, bei der, wie schon aus der unvollkommenen Übereinstimmung der Versuche unter einander hervorgeht, die Bedingungen nicht richtig, nämlich zu wenig Säure angewendet worden war, so bekommen wir als Mittel der drei angewendeten Titerstellungsmethoden:

g Sauerstoff
1 cc Chamäleon

- A. mit Eisendraht 0,003999 g
- B. mit Oxalsäure 0,003997 -
- C. mit Wasserstoffsuperoxyd 0,004002 -

Von den beiden Methoden A und B dürfen wir, wegen der grossen Schwierigkeit, absolut reine und wasserfreie krystallisirte Oxalsäure zu erhalten, die erstere für sicherer halten, und zeigt es sich dann, dass mit ihr die im Nitrometer bemerkte Titerstellung im Mittel weit näher übereinstimmt, als die Einzelversuche bei der Eisenmethode von einander abweichen. Ich glaube aus diesen Versuchen das Recht zu haben, den Schluss abzuleiten, dass die Titerstellung des Chamäleons mittels Wasserstoffsuperoxyd im Nitrometer bei richtiger Art der Ausführung zu den schärfsten überhaupt bekannten Methoden für diesen Zweck gehört und dabei den grossen Vorzug besitzt, ohne Grundsubstanz von genau bekannter Zusammensetzung und in äusserst kurzer Zeit ausführbar zu sein.

Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass auch diese, wie jede analytische Methode eines gewissen Masses von Übung bedarf, um unbedingt zuverlässige Ergebnisse zu liefern. Wer glaubt, beim ersten Versuche, wo möglich mit uncontrolirtem Nitrometer, Pipetten u. s. w., und in einem Locale, dessen Temperatur sich während des Versuches erheblich ändern kann, vielleicht mit neben dem Nitrometer brennender Gasflamme u. dgl., gleich das Richtige zu treffen, wird sich freilich leicht irren, aber nicht mehr, als es demselben auch mit anderen analytischen Methoden ergehen wird.

Vorschläge zur Verbesserung der Schwefelsäurefabrikation.

Von

Friedr. Bode, Civil-Ingenieur. Dresden-Striesen.

Zuerst von Lunge und Naef (Chem. Ind. 1884 S. 5, Jahresb. 1884 S. 284), dann von A. Schertel (Chem. Ind. 1889 No. 4) wurde die Thatsache nachgewiesen, dass sich der Process der Schwefelsäurebildung in den verschiedenen Bleikammern eines Kammersystems derartig abspielt, „dass nur in der ersten Hälfte der ersten Kammer die schweflige Säure in Schwefelsäure überge-